

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-090110

(43)Date of publication of application : 04.04.1995

(51)Int.Cl.

C08K 3/04
C08L101/00
H01B 1/24

(21)Application number : 05-273274

(71)Applicant : GUNZE LTD

(22)Date of filing : 24.09.1993

(72)Inventor : YOSHIDA TSUTOMU
TANAKA AKIHIRO
KITAURA TATSURO
MIYAMOTO TSUNEO

(54) HOMOGENEOUS SEMICONDUCTIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. which is easily made semiconductive, is excellent in stability without exhibiting variation, and has satisfactory characteristics such as the appearance by mixing a thermoplastic resin with specified amts. of specific carbon blacks.

CONSTITUTION: The title compsn. is obtd. by mixing 100 pts.wt. synthetic resin with 1-100 pts.wt. carbon black having a DBP(dibutyl phthalate) absorption (by ASTM D-2414-67T) of 200-700ml and 1-100 pts.wt. carbon black having a DBP absorption of 30-180ml. These carbon blacks may be subjected to surface modification in advance, e.g. by sputtering with an indium or tin oxide vapor, by chemical vapor-phase growth, or by pH adjustment. If necessary, up to 100 pts.wt. conductive metal powder or its oxide is mixed into the compsn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-90110

(43) 公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 3/04	K A B			
C 0 8 L 101/00				
H 0 1 B 1/24		E		

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-273274

(22) 出願日 平成5年(1993)9月24日

(71) 出願人 000001339

グンゼ株式会社

京都府綾部市青野町膳所1番地

(72) 発明者 吉田 勉

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内

(72) 発明者 田中 章博

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内

(72) 発明者 北浦 達朗

滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株式会社滋賀研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 均一半導電性組成物

(57) 【要約】

【目的】 均一でバラツキのない半導電性の付与された新規な組成物を開発し、より優れた成形部品を供給することにある。

【構成】 DBP吸油量が200～700ml及び30～180mlの範囲にある2種類の異なるカーボンブラックを熱可塑性樹脂に混合した均一半導電性組成物を提供するもので、これにより本来の機械的特性を維持しつつ、均一な半導電性が付与され、品質にも優れた成形体が製造できるので、OA機器等の機能性部品として、広範な用途展開が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の A、B 及び C の各成分からなり、かつ C 成分 100 重量部に対して、A 及び B の各成分が各々 1～100 重量部混合されてなることを特徴とする均一半導電性組成物。

A、DBP 吸油量が 200～700 ミリリットルのカーボンブラック

B、DBP 吸油量が 30～180 ミリリットルのカーボンブラック

C、熱可塑性樹脂

【請求項 2】 C 成分 100 重量部に対して、導電性の粉末状金属及び／又はその酸化物を 100 重量部以下混合してなる請求項 1 に記載の均一半導電性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電気的特性の改良された均一半導電性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般にプラスチックにカーボンブラックを混合して導電性、即ち電気的抵抗を低下せしめることについては、周知のとおりであるが、最近の高い品質、性能の要求に対しては従来の単なる混合では全く不十分なものとなっている。特にカーボンブラックによる導電性の付与は、比較的容易な技術として採用され、実際に実用されている。しかし発現される導電性は成形に際して、不安定で、バラツキが大きく、安定した性能を有する成形品を製造することは極めて困難であり、このことが当業界で解決すべき大きな課題となっている。又、カーボンブラックの混合は、成形品の表面にブツ等が発生しやすく、外観性を悪化させやすい傾向があり、この点も問題となっている。この外観性の改良を目的として検討されている技術として、例えば特公平 5-4990 号公報が知られている。これは比表面積の異なる 2 種のカーボンブラックと非導電性の無機物の適当量を熱可塑性樹脂に混合した組成物である。この技術についての本発明者らの追試では、確かに得られる成形品の外観が改良された導電性組成物ではあるが、本発明が目的とする均一でバラツキのない半導電性の成形体を安定して得る組成物としては不満足のものであり、最近の厳しい品質、性能要求に対しては、更に改良技術の開発が必要であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明者らは目的とする半導電性が容易に発現でき、かつバラツキのない、安定性に優れた熱可塑性樹脂成形品が得られると共に、外観性その他の諸特性においても満足できる半導電性組成物の開発について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は次の組成物を提

供することによって達成される。即ち、本発明は、下記の A、B 及び C の各成分からなり、かつ C 成分 100 重量部に対して、A 及び B の各成分が各々 1～100 重量部混合されてなる均一半導電性組成物に関するものである。

A、DBP 吸油量が 200～700 ミリリットルのカーボンブラック

B、DBP 吸油量が 30～180 ミリリットルのカーボンブラック

10 C、熱可塑性樹脂

【0005】 本発明において DBP 吸油量とは、ASTM (アメリカ標準試験法) D-2414-6 TT によって測定されたもので、カーボンブラック 100 g に吸収された DBP (ジブチルフタレート) の量をミリリットル (ml) で示したものである。そしてカーボンブラックとして、特に DBP 吸油量において大きいものと小さいものとを二種混合し、かつ特定範囲で使用するものが、本発明の目的を最大限に達成させるために重要な要件の 1 つとなっている。前記した DBP 吸油量の大きい A 成分である DBP 吸油量 200～700 ml のカーボンブラックとしては、例えば 360 ml のケッチェンブラック EC (アクゾ社製)、210 ml の三菱カーボンブラック 3750 (三菱化成製) があるが、これに限定されるもの一方、前記の DBP 吸油量の小さい B 成分である DBP 吸油量 30～180 ml のカーボンブラックとして、例えば 100 ml の三菱カーボン 3250 (三菱化成製) があるが、これに限定はされない。ここで、A 成分の DBP が 200 ml 未満では、成形品とした場合、強度劣化と電気抵抗の均一性に欠ける。700 ml を超えると半導電性の均一性が悪く、かつ成形品とした場合、表面性が良くない。一方、B 成分の DBP が 30 ml 未満では所定の半導電性が得られず、混合性も悪くなるので好ましくない。又、180 ml を超えるとバラツキも大きく、成形品とした場合、強度も低下するので好ましくない。

【0006】 尚、A 成分、B 成分を予め表面処理、例えば酸化インジウム、酸化スズ等を蒸着スパッタリングしたり、化学気相成長法等で付着改質したり、また PH 調整により表面改質したものを使用してもよい。この表面処理はより均一性に富む成形体が安定して成形できるので好ましい場合もあるからである。

【0007】 C 成分の熱可塑性樹脂は、加熱によって軟化又は熔融し、成形可能な樹脂である。例えば、ポリオレフィン系、ポリアクリル系、ポリスチレン系、ポリ塩化ビニル系、ポリエステル系、脂肪族または脂肪族以外のポリアミド系、ポリフッ素系等に属する各樹脂の単体重合体、その共重合体等を例示でき、更にポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルニトリル、熱可塑性ポリイミド等を例示でき

るが、いずれの場合もこれらに限定はされない。しかしながら、これらの中でも、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、熱可塑性ポリイミド等が好ましいものとして例示できる。尚、前記した熱可塑性樹脂は、2種以上を混合することもできる。

【0008】以上に説明するA、B、Cの各成分は、更に特定の割合での混合で最終的に本発明の目的が達成されるのである。その混合割合は、C成分の該熱可塑性樹脂100重量部に対して、A成分のDBP吸油量200～700mlのカーボンブラックとB成分のDBP吸油量30～180mlのカーボンブラックとを各々1～100重量部、好ましくは5～40重量部である。ここで、A成分が1重量部未満であると、所定の半導電性が得られず、100重量部を超えると得られる成形体の強度が低下し、表面にもボツ等ができやすく好ましくない。又、B成分についても同様である。尚、A成分とB成分との混合割合は、特に制限はないが、前者が約5～95重量%程度、後者が約95～5重量%程度であるが、A成分はB成分よりも多い方が好ましい。A、B、Cの各成分の混合手順については、特に制限はない。この混合の際等に、必要ならば他の第三成分を所定量混合してもよい。このような第三成分としては、例えば、ワックス、ステアリン酸カルシウム、低分子量のフッ素系ポリマー、シリコンオイル等の滑剤、各種核剤、酸化防止剤等を挙げることができる。但し、これに限定されるものではない。これら各成分の混合は、例えばバンバリーミキサー、ハイブリタイゼーションシステム等により粉体で行ってもよいし、カレンダーロール、2軸押出機等による加熱熔融により行ってもよく、特に制限はない。

【0009】本発明は前記する如く、特定のカーボンブラックを熱可塑性樹脂に混合することによって、バラツキのない均一な半導電性の組成物が得られるが、必要ならば、更に第三成分として他の導電性成分を混合することによって、より均一性の高い半導電性が付与される場合がある。かかる導電性成分としては、導電性の粉末状金属及び/又はその酸化物を例示できる。これをより具体的に例示するならば、銅、金、銀、酸化インジウム、チタン酸ブラック、チタン酸ウイスキー等の各粉末体である。しかしながら、これに制限されるものではない。これらは必要に応じて混合されるが2種以上の混合でも良い。この粉体の粒径は、通常では100ミクロン以下、好ましくは10ミクロン以下程度を例示出来る。その混合量については、前記C成分100重量部に対して、100重量部以下、好ましくは1～30重量部程度をあげることができ、100重量部を超えると成形する際の成形性や成形体の機械的特性等を悪化させる結果となり好ましくない場合が多い。一方、1重量部未満ではこれら導電性成分を混合する効果が現れにくい、勿論1重量部未満でもいっように差しつかえない。このように

第三成分の混合については、いずれの場合にも、予め十分に検討し、効果を確認して混合の有無を決めることが望しい。

【0010】本発明の組成物は各用途によって、種々の形態に成形できる。その用途は、例えば電子写真式複写機の転写ベルト等の機能性ベルト、搬送ローラ等の静電気防止材、或は震磁波シールド材等が例示できるが、これに制限されるものではない。前記した種々の形態とは、例えば通常の押出機によるチューブ状、フラット状等のフィルムもしくは厚物のシート状物、又は圧縮成形等による型物等を例示でき、特に制限されるものではないが、通常ではこのような形態に成形される場合が多い

【0011】

【実施例】次に実施例によって更に詳述する。

【0012】実施例1

ポリカーボネート粉体（粒径100～200ミクロン）（分子量25000）100重量部に対して、これにDBP吸油量210mlのアセチレンブラック10重量部とDBP126mlの三菱カーボン3150を7重量部の割合で、ハイブリタイゼーションシステムを使って分散混合し、これを2軸押出機で混練熔融押出を行いペレットを作製し、ペレット状の組成物を得た。次にこのペレットをギヤポンプを有する1軸押出機に供給し、周方向にヒーターを4分割してなる直径213mmのスパイラルダイを250℃±1℃に制御し、熔融押出して厚さ150ミクロンのチューブ状フィルムを成形した。このものの体積電気抵抗値の中心値は $10^{11} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあり、前記抵抗値における最大値が最小値の1～20倍の範囲にあった。また、同1軸押出機により約1週間連続稼働して、チューブ状フィルムを成形したが、得られたフィルムにおける体積電気抵抗値とそのバラツキ状態は、終始終始変わらず、安定した半導電性を示した。更に製膜性も良好で、得られたフィルムの表面にボツ等の不良は全く見られなかった。

【0013】実施例2

熱可塑性ポリイミド（三井東圧製New-TPI）粉体100重量部に対して、DBP吸油量210mlのアセチレンブラック10重量部、DBP吸油量170mlの三菱カーボン3250の7重量部及び金属酸化物としてのチタン酸ブラック（粒径1～2ミクロン）5重量部の割合になるように、バンバリーミキサーで予め十分混合する。これを2軸の押出機にチッ素置換しながら供給し、直径30mmのスパイラルダイを400℃±1℃に制御し、内部冷却方式で150℃±1℃に制御した冷却マンドレルを通して、厚さ100ミクロン、直径25mmのチューブ状フィルムを製膜した。このチューブ状フィルムの体積電気抵抗値は、その中心値が $10^{10} \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあり、全体にわたっての前記抵抗値のバラツキは少なく、前記抵抗値の最大値が最小値の1～10倍の範囲であった。また、同1軸押出機によ

り約1週間連続稼働して、チューブ状フィルムを成形したが、得られたフィルムにおける体積電気抵抗値とそのバラツキ状態は終始変わらず、安定した半導電性を示した。更に製膜製も良好で、得られたフィルムの表面にはボツ等の外観をそこなうものが全く見られなかった。

【0014】実施例3及び比較例1、2

ポリエーテルエーテルケトン粉体100重量部に対して、DBP吸油量の異なる2種のカーボンブラックを下記の(1)、(2)、(3)の各組合せと混合割合になるようにハイブリダイゼーションシステムにより、均一に分散混合して、各混合組成物を製造した。

(1) DBP吸油量210mlのカーボンブラック10重量部と同126mlのカーボンブラック7重量部

(2) DBP吸油量190mlのカーボンブラック10重量部と同20mlのカーボンブラック7重量部

* (3) DBP吸油量750mlのカーボンブラック10重量部と同190mlのカーボンブラック7重量部
この各混合物を各々2軸押出機のペレタイザーにて熔融混合押出しを行いペレットを作製した。次にこの各ペレットを用い、実施例2と同じ成形機を用いて、チューブ状フィルムを成形した。但しスパイラルダイは385℃±1℃、内部冷却は20℃±1℃で温度制御した。得られた各チューブ状フィルムの各々について体積電気抵抗値における中心値の範囲と前記抵抗値のバラツキ、及び成形品の外観をチェックし、それらのデータを表1にまとめた。この表1からも明らかなように、本発明のものは全ての項目で優れており、その技術的意義が理解できる。

【0014】

* 【表1】

組合せ	体積電気抵抗値における中心値の範囲 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	体積電気抵抗値のバラツキ	チューブ成形体の比較	備考
(1)	$10^{11} \sim 10^{12}$	最大値が最小値の1~100倍の範囲	強度、外観とも良好で問題なし	実施例3
(2)	$10^{11} \sim 10^{12}$	最大値が最小値の1~1000倍の範囲	(1)に対して、強度低下が大きい	比較例1
(3)	$10^{11} \sim 10^{12}$	最大値が最小値の1~5000倍の範囲	(1)に対して、強度低下大、又外観不良で問題あり	比較例2

【0015】

【発明の効果】以上の説明により明らかなように本発明は次のような効果をもたらす。即ち、本発明はバラツキのない均一な半導電性組成物が得ることができ、例えばチューブ状フィルム等に成形される場合も、フィルム等の本来の機械的特性を維持しつつ、バラツキのない均一な半導電性が付与された成形品を安定して得ることができる。又、得られる成形品は品質、即ち表面性、厚み精度等においても優れており、表面にボツ、流れマーク等

の異常が発生することなく、厚さバラツキが大きいというような欠点も見られない。更に、こうしたフィルム等を例えばベルト状に加工すれば、高品質、高性能の機能性ベルトが得られるので、例えば各種OA機器等の機能性部品等に利用することもでき、より品質、性能等に優れた成形品の開発が可能となる等、今後本発明に係る組成物から得られた成形品の用途は広く、各産業分野等で大いなる活用が期待される。

フロントページの続き

(72)発明者 宮本 恒雄
滋賀県守山市森川原町163番地 グンゼ株
式会社滋賀研究所内